第 29 卷 第 5 期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 5
2015 年 5 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH May 2015

高流动性尼龙 6/改性 MCA 阻燃复合材料的性能*

魏珊珊 谢 翔 王乐宇 喻慕琳 陈宪宏

(湖南工业大学包装与材料工程学院 株洲 412007)

摘 要 将氧化石墨烯(GO)改性的三聚氰胺氰尿酸盐(mMCA)、未改性的三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)分别与高流动性尼龙 6(HFPA6)熔融共混, 制备出 HFPA6/mMCA 复合材料和 HFPA6/MCA 复合材料。研究了 MCA 改性前后的结构、阻燃复合材料的阻燃性能、热稳定性和力学性能, 结果表明: HFPA6/mMCA 复合材料的阻燃性能、拉伸强度、弯曲强度和成炭效果比 HFPA6/MCA 复合材料有很大的提高, 冲击强度略有降低, 在阻燃剂含量为14%时复合材料的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级。

关键词 复合材料, 高流动性尼龙 6, 三聚氰胺氰尿酸盐, 氧化石墨烯, 阻燃性能

分类号 TB332 文章编号 1005-3093(2015)05-0365-06

Properties of High Flow-ability Nylon 6/Modified MCA Flame Retardant Composites

WEI Shanshan** XIE Xiang WANG Leyu YU Mulin CHEN Xianhong

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou, 412007, China)

*Supported by Nature Science Foundation of China Nos.51343001 & 51374102 and Hunan Province Universities Innovation Platform of Open Fund Project No. 12K114.

Manuscript received July 15, 2014; in revised form December 16, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0731)22182095, E-mail: wss71@126.com

ABSTRACT HFPA6/mMCA and HFPA6/MCA composites were prepared by means of molten blending the high flow-ability polyamide 6 (HFPA6) with the graphene oxide modified melamine cyanuric (mMCA) and the unmodified melamine cyanuric (MCA) respectively. The structure of MCA and mMCA, as well as the flame retardant properties, thermal stability and mechanical properties of the two HFPA 6 composites were characterized. Results show that the flame retardancy, tensile strength, flexural strength and charring of the HFPA6/mMCA composite are superior to that of the HFPA 6/MCA composite, while the impact strength of HFPA6/mMCA composite is slightly lower. When the content of flame retardants mMCA is 14%, the flame retardancy of HFPA6/mMCA composite reaches the UL 94 V-0 rating.

KEY WORDS composites, high flow-ability nylon 6, melamine cyanurate, graphene oxide, flame retardancy

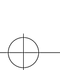
高流动性尼龙 6(HFPA 6)是近年来开发的一种新型尼龙树脂, 具有优异的流动性, 在超薄制品和精密仪器等领域将得到广泛的应用[1-3]。但是由于其极限氧指数(LOI)不高(23-25), 流动性很好, 在燃烧过程中很容易产生有焰熔滴, 引起二次燃烧, 很难达到 UL 94 V-0 级。目前, 对 HFPA 6 的阻燃研究比较少, 因此研究阻燃 HFPA 6 特别是无卤阻燃 HFPA 6 是一个十分紧迫的课题。

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)是一种综合性能优异的氮系无卤阻燃剂[4-6], 广泛应用于尼龙的阻燃[7-9]。但是用传统方法制备的 MCA 表面性能没有改善, 加入 PA6 基体后也很难实现 MCA 的良好分散以及 MCA 和 PA6 良好的界面结合。而 HFPA 6 的分子结构与通常的 PA6 在分子结构上有较大的不同, 因此很难制备出阻燃性能和力学性能优异的 MCA 阻燃 HFPA 6 复合材料。本文在作者前期工作[10]的基础上将 GO 改性的 MCA 与 HFPA 6 共混, 制备 HFPA 6 阻燃复合材料并研究其性能。

* 国家自然科学基金 51343001、51374102 和湖南省高校创新平台开放基金 12K114 资助项目。

2014 年 7 月 15 日收到初稿; 2014 年 12 月 16 日收到修改稿。

本文联系人: 魏珊珊, 教授



1 实验方法

1.1 HFPA 6/mMCA 复合材料的制备

按照参考文献[11]制备GO。

mMCA的制备: 在三口烧瓶中加入水, 再加入稀盐酸, 调节PH值为4, 控制温度在95-98℃, 加入三聚氰胺(MA)和氰尿酸(CA), 待反应体系的粘度开始上升时加入制备好的GO溶胶, 继续反应一段时间后洗涤、过滤, 在80℃下真空干燥至恒重, 得到mMCA阻燃剂。

HFPA 6/mMCA复合材料和HFPA 6/MCA复合材料的制备: 将mMCA、HFPA 6(工业级)和季戊四醇(PER, 分析纯)先用高速混合机混合均匀, 再用双螺杆挤出机挤出造粒。将造好的粒料在85℃真空干燥12 h, 然后注塑出标准测试样条; 同时, 将未改性的MCA也与HFPA 6按照相同的比例进行熔融共混制备HFPA 6/MCA复合材料, 注塑出标准测试样条。基于作者前期的工作基础[10], 设计不同的配方和比例(表1)。

1.2 表征

用Thermo Nicolet Corporation Nicolet 380红外光谱仪和Advanced-D8 X射线衍射仪分别对GO、MCA和mMCA进行表征; 用SH5304型水平-垂直燃烧试验仪按UL94标准表征复合材料的垂直燃烧性能; 用SH 5706A型氧指数仪按GB/T 2406-2009表征复合材料的LOI。用Q-50型热重分析仪对复合材料的热失重进行表征, 升温速率为10℃/min, 升温范围为50-600℃; 用CMT4104型微机控制电子万能实验机分别按照GB/T1040-92和GB/T 9341-2000标准表征复合材料的拉伸强度和弯曲强度; 用XJ11D-5.5摆锤冲击试验机按GB/T 1843-1996标准表征复合材料的V型缺口冲击强度。

2 结果和讨论

2.1 mMCA的结构

图1给出了GO、MCA和mMCA的红外光谱图。从图1a可见, 在3435、1734、1630和1090 cm^{-1}处出现分别对应于GO的O-H、C=O、C=C和C-O的特征吸收峰, 与Ruess等提出的氧化石墨烯的模型结构一致[12, 13]。从图1b和c可以看出, 在3395、3230、1782、1735、1665和1385 cm^{-1}处出现分别对应于MCA的N-H、C-H、C=O、C=O、C=N和C-N的特征吸收峰。另外, 可能是GO的含量太低, 吸收峰强度太弱, 或被MCA的吸收峰所掩盖, 出现在图1c中GO的吸收峰不明显。图2a, b和c分别给出了GO、MCA和mMCA的XRD谱图。图2a中位于2θ=11.95°的峰为GO的特征峰[14], 图2b和c中位于2θ=10.75°, 11.93°, 22.19°, 28.58°, 33.75°的峰为MCA的特征吸收峰, 与文献报道的一致[15]。图2c中GO的特征峰不明显, 可能是GO含量少, 或是该特征峰与MCA的特征峰位相近而被其掩盖。

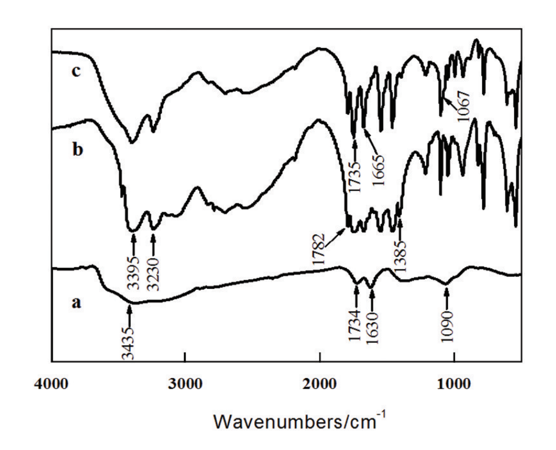


图1 GO、MCA和mMCA的红外光谱图(a: GO, b: MCA, c: mMCA)

Fig.1 FTIR spectra of GO, MCA and mMCA (a: GO, b: MCA, c: mMCA)

表1 HFPA复合材料样品及其组成

Table 1 Ingredient of HFPA6 composites

Sample	MCA (MCA/GO)	Sample	mMCA (MCA/GO)
HFPA6-2%PER	0(0/0)	HFPA6-2%PER	0(0/0)
HFPA6-8 % MCA-2 % PER	8% (8/0)	HFPA6-8 % mMCA-2 % PER	8%(7.4/0.6)
HFPA6-10 % MCA-2 % PER	10%(10/0)	HFPA6-10 % mMCA-2 % PER	10%(9.4/0.6)
HFPA6-12% MCA-2 % PER	12%(12/0)	HFPA6-12 % mMCA-2 % PER	12%(11.4/0.6)
HFPA6-14 % MCA-2 % PER	14%(14/0)	HFPA6-14 % mMCA-2 % PER	14%(13.4/0.6)
HFPA6-16 % MCA-2 % PER	16%(16/0)	HFPA6-16 % mMCA-2 % PER	16%(15.4/0.6)

2.2 阻燃性能

从表2可以看出, 纯HFPA6测试样条在第一次施焰后火焰的持续时间较长, 并伴有多滴熔滴产生。熔滴多为有焰熔滴, 能引燃脱脂棉, 燃烧持续约5-6秒。第二次施焰后火焰持续时间缩短, 但还是伴有焰熔滴产生而能再次引燃脱脂棉。纯HFPA6的LOI为23.5, 说明阻燃性能较差。随着MCA的加入复合材料的阻燃性能提高, LOI随着阻燃剂含量的增加而增加, 垂直燃烧的火焰持续时间大为缩短, 熔滴的数量也减少, 没有有焰熔滴的滴落。HFPA6/MCA复合材料表现为UL94 V-2级, 说明MCA的加入能够提高HFPA6的阻燃性能。而MCA进行改性后, 随着mMCA含量的增加HFPA6/mMCA复合材料阻燃性能提高, 且随着mMCA含量的增加并未出现"烛芯效应"。虽然有熔滴产生, 但是没有火焰且不引燃脱脂棉。与未改性的MCA复合材料相比, LOI有一定程度的提高。当改性MCA含量12%(总的阻燃剂含量为14%)时HFPA6/mMCA复合材料的阻燃性能达到UL94 V-0级, LOI为32。MCA是一种高效的膨胀型阻燃剂, 在高温下分解产生的气体一方面起到稀释燃烧区可燃气体的作用, 另一方面可使燃烧部位膨胀, 膨胀层隔热和阻止分解的小分子可燃气体进入燃烧区。另外, PER是一种有效的成炭剂, 有助于燃烧部位炭层的形成, 因而MCA和PER的加入提高了复合材料的阻燃性能。同时, GO本身为炭层结构, 在燃烧过程中起隔热和阻止可燃气体扩散到燃烧区域的作用, 因此改性后的MCA阻燃性能比未改性的更好。

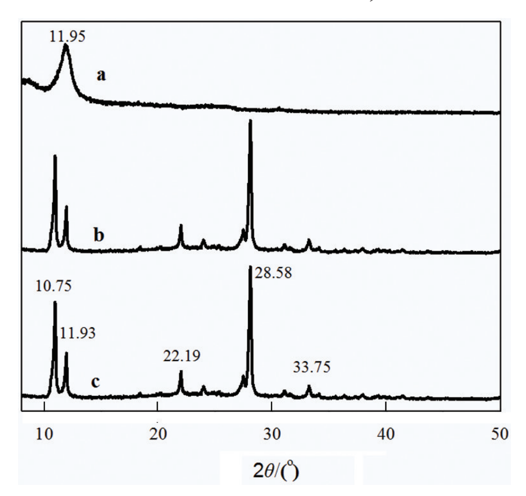


图2 GO、MCA和mMCA的XRD曲线(a: GO, b: MCA, c: mMCA)

Fig.2 XRD curves of GO, MCA and mMCA(a: GO, b: MCA, c: mMCA)

2.3 热稳定性

图3和图4分别给出了HFPA6/MCA复合材料的TG和DTG曲线。从图3a和图4a可以看出, 纯HFPA6只有一个热失重台阶, 在340℃左右开始分解, 在415℃左右分解完全, 当温度达到600℃时其残炭率基本为零, 说明HFPA6在加热分解过程中成炭效果差。从图3b-f和图4b-f曲线可以看出, 加入MCA后复合材料出现两个明显的热失重台阶。第一个热失重台阶出现在300至370℃, 主要是阻燃剂

表2 HFPA6复合材料的阻燃性能

Table 2 Flame retardancy of HFPA6 composites

Sample	LOI (%)	UL-94 (3.2 mm)	T_1 (s)	T_2 (s)	Droplet, quantity
HFPA6-0% MCA-2%PER	24	Fail	10.6	5.3	Yes, 5
HFPA6-8% MCA-2% PER	28	V-2	4.7	3.5	Yes, 3
HFPA6-10% MCA-2% PER	30	V-2	2.3	1.8	Yes, 2
HFPA6-12% MCA-2% PER	31	V-2	1.4	1.2	Yes, 1
HFPA6-14% MCA-2% PER	32	V-2	1.3	1.1	Yes, 1
HFPA6-16% MCA-2% PER	32	V-2	1.0	0.5	Yes, 1
HFPA6-8% mMCA-2% PER	29	V-2	3.0	2.2	Yes, 2
HFPA6-10% mMCA-2% PER	30	V-2	3.4	2.5	Yes, 1
HFPA6-12% mMCA-2% PER	32	V-0	2.6	1.4	Yes, 1
HFPA6-14% mMCA-2% PER	32	V-2	1.7	0.9	No
HFPA6-16% mMCA-2% PER	33	V-0	1.2	1.0	No

注: T_1、T_2分别为测试中第一次点火后材料的燃烧时间和第二次点火后材料的燃烧时间, 所有取值为五个试样的平均值。

MCA的受热分解,第二个热失重台阶主要是HFPA6受热降解引起的。在总体生,MCA加入HFPA6降低了HFPA6/MCA复合材料的初始分解温度,与纯HFPA6相比初始分解温度降低了约50℃。

图5和图6分别给出了HFPA6/mMCA复合材料的TG和DTG曲线。可以看出,HFPA6/mMCA复合材料与HFPA6/MCA复合材料的TG和DTG曲线相似,都有两个明显的热失重台阶,初始分解温度都比纯HFPA6的低,特别是HFPA6/mMCA复合材料的初始分解温度比HFPA6/MCA复合材料的初始分解温度还要低。在140℃左右HFPA6/mMCA复合材料开始有质量损失,这主要是GO表面亲水基团和少量的结合水在热作用下分解所致。在300℃-370℃的热失重主要是MCA的分解所致,其后是HFPA6受热分解引起的质量损失。当温度达到600℃时HFPA6/mMCA复合材料有少量的残炭,可能是GO起了成炭作用,这也有助于解释mMCA能改善HFPA6复合材料的阻燃性能。

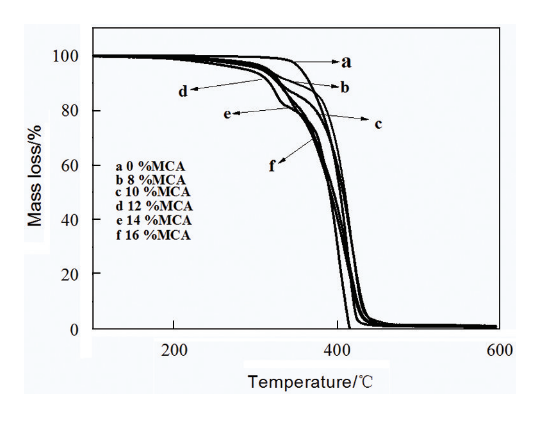


图3 不同MCA含量HFPA6/MCA复合材料的TG曲线

Fig.3 TG curves of HFPA6/MCA composites with different MCA contents

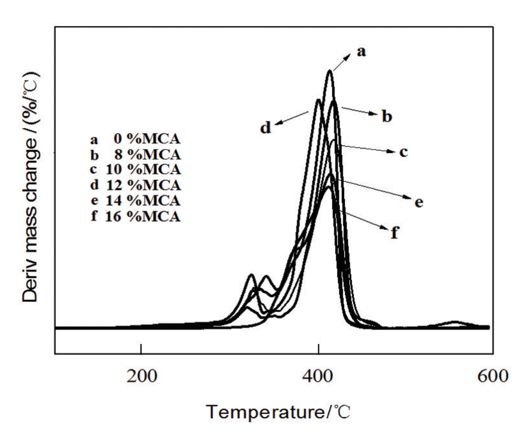


图4 不同MCA含量HFPA6/MCA复合材料的DTG曲线

Fig.4 DTG curves of HFPA6/MCA composites with different MCA contents

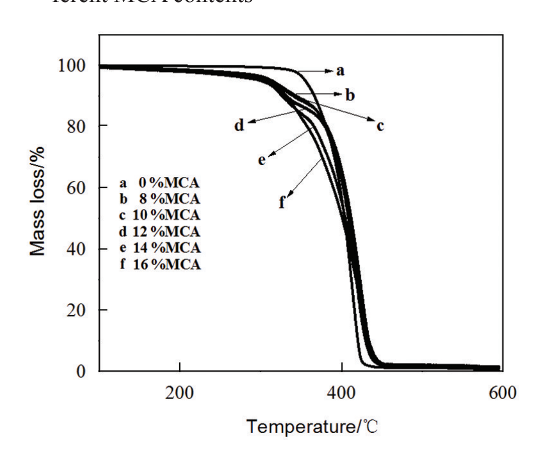


图5 不同mMCA含量HFPA6/mMCA复合材料的TG曲线

Fig.5 TG curves of HFPA6/mMCA composites with different mMCA contents

2.4 力学性能

图7给出了HFPA6/MCA复合材料和HFPA6/mMCA复合材料的拉伸强度与阻燃剂含量的关系。从图7可见,随着MCA含量的增加MCA阻燃复合材料的拉伸强度降低。因为MCA为刚性粒子,与HFPA6的界面结合差,使复合材料的拉伸强度降低。随着mMCA含量的提高,复合材料的拉伸强度

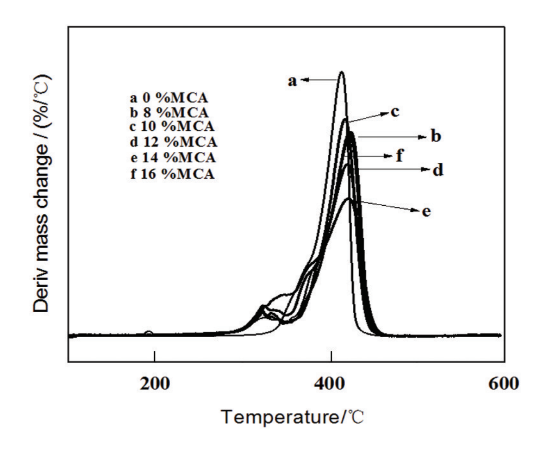


图6 不同mMCA含量HFPA6/mMCA复合材料的DTG曲线

Fig.6 DTG curves of HFPA6/mMCA composites with different mMCA contents

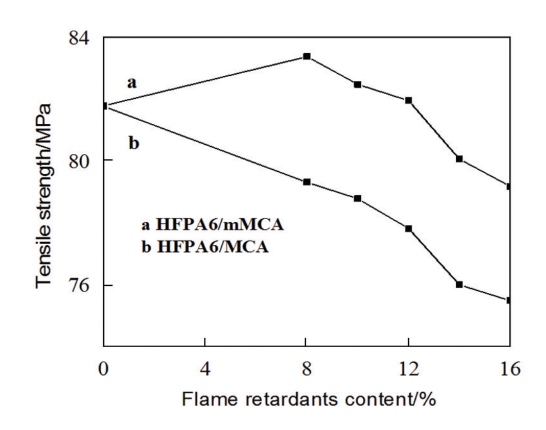


图7 复合材料拉伸强度与阻燃剂含量的关系

Fig.7 Tensile strength curves of composites with different flame retardant contents

先增加后降低。当mMCA含量为8%时拉伸强度较HFPA6提高了约2%, 实现了增强的目的。MCA经GO改性后, 由于GO表面含有大量极性含氧官能团, 有助于增加mMCA与HFPA6的界面结合, 使复合材料的拉伸强度提高; 随着mMCA含量的增加其分散效果下降, 界面结合变差, 导致复合材料拉伸强度降低。但是与HFPA6/MCA复合材料相比, HFPA6/mMCA复合材料的拉伸强度还是有所改善。

图8给出了HFPA6/MCA复合材料和HFPA6/mMCA复合材料的V型缺口冲击强度与阻燃剂含量的关系。可以看出, 两种复合材料的冲击强度都随阻燃剂含量的增加呈下降趋势, 可能是MCA和mMCA在复合材料中起了应力集中点的作用, 使冲击强度降低; 另外, 由于mMCA与HFPA6的界面结合较MCA强, 在复合材料受到外力冲击时更容易引起应力集中, 使HFPA6/mMCA复合材料较HFPA6/MCA复合材料的冲击强度更低。

图9给出了HFPA6/MCA复合材料和HFPA6/mMCA复合材料弯曲强度与阻燃剂含量的关系。从图9可见, HFPA6/MCA复合材料的弯曲强度随着

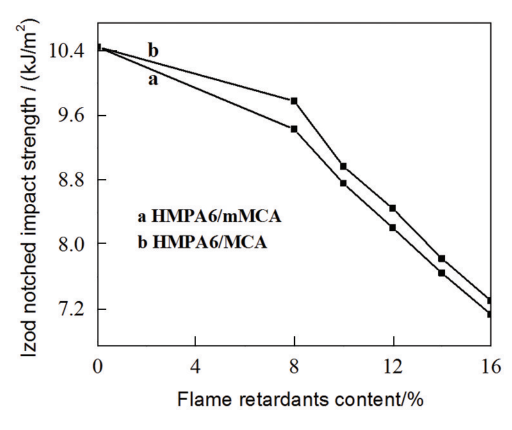


图8 复合材料冲击强度与阻燃剂含量的关系

Fig.8 Impact strength curves of composites with different flame retardant contents

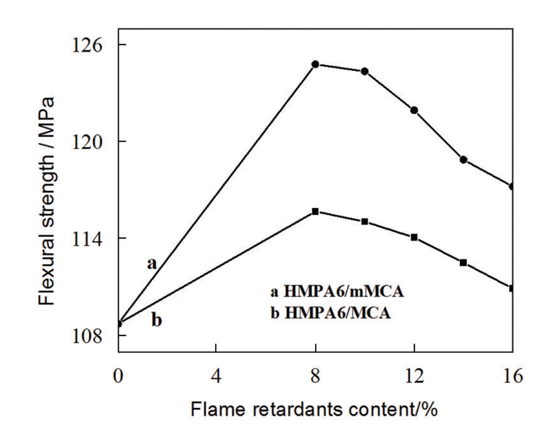


图9 复合材料弯曲强度与阻燃剂含量的关系

Fig.9 Flexural strength curves of composites with different flame retardant contents

MCA含量的增加变化不大, 但还是有一定程度的提高。随mMCA含量的提高复合材料的弯曲强度变化较明显, 其原因是由于GO改性MCA引入一些极性的含氧官能团, 增强了mMCA和HFPA6分子链之间的相互作用, 改善了mMCA在HFPA6中的界面结合, 使弯曲强度提高。但是随着mMCA含量的提高可能加剧了mMCA在HFPA6的团聚, 导致复合材料的弯曲强度降低。

3 结　论

1. MCA的加入能提高HFPA6的LOI, 但是HFPA6/MCA复合材料在燃烧过程中有熔滴滴落, 即使阻燃剂的含量为18%(16%MCA和2%PER)复合材料仍然达不到UL 94V-0级; 而mMCA的加入也能提高HFPA6的LOI, 在阻燃剂的含量达到14%(12% mMCA和2%PER)时复合材料的阻燃性能达到UL 94V-0级。

2. MCA和mMCA的引入使HFPA6复合材料的热稳定性降低, 热失重曲线出现两个失重台阶, mMCA的引入有助于HFPA6的成炭。

3. mMCA比MCA更显著地改善复合材料的拉伸强度和弯曲强度, 但是冲击强度略有降低。

参　考　文　献

1 S. V. Levchik, G. F. Levchika, A. I. Balabanovicha, G. Caminob, L. Costab, Mechanistic study of combustion performance and thermal decomposition behaviour of nylon 6 with added halogen-free fire retardants, Polymer Degradation and Stability, **54**(2), 217(1996)

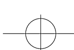
2 FU Peng, JING Qiongqiong, LIU Minying, YANG Shaohui, WANG Yudong, ZHAO Qingxiang, Synthesis and characterization of star-shaped nylon 6 with four-arm, Polymer Materials Science and Engineering, **27**(9), 33(2011)
(付　鹏, 井琼琼, 刘民英, 杨韶辉, 王玉东, 赵清香, 四臂星型尼龙6的合成与表征, 高分子材料科学与工程, **27**(9), 33(2011))

3 ZHANG Fan, ZHOU Li, LIU Yaochi, XU Weijian, XIONG Yuanqi, In situ polymerization and characterization of high fluidity of nylon 6 containing low content of pamam units, Acta Polymerica Sinica, **1**(3), 228(2008)
(张　帆, 周　立, 刘耀驰, 徐伟箭, 熊远钦, 一种含树枝单元的高流动性尼龙6的原位聚合及性能测试, 高分子学报, **1**(3), 228(2008))

4 L. L. He, Y. Liu, M. S. Lin, J. Awika, D. R. Ledoux, H. Li, A. Mustapha, A new approach to measure melamine, cyanuric acid, and melamine cyanurate using surface enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanosubstrates, Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety, **2**(1), 66(2008)

5 OU Yuxiang, *Practical flame retardant technology*, (Beijing, Chemical Industry Press, 2002) p.251
(欧育湘, 实用阻燃技术, (北京, 化学工业出版社, 2002) p.251)

6 P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner, Polyamide 6 filled



with melamine cyanurate and layered silicates: evaluation of flame retardancy and physical properties, Macromolecular Materials and Engineering, **293**(9), 740(2008)

7 S. S. Wei, F. Yao, X. Y. Xu, J. M. Yang, X. Xie, X. G. Li, Rheological behaviors of nylon 6/silica modified melamine cyanurate non-halogen flame retardant composites, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **13**(3), 2325(2013)

8 Y. H. Chen, Q. Wang, W. Yan, H. M.Tang, Preparation of flame retardant polyamide 6 composite with melamine cyanurate nanoparticles in situ formed in extrusion process, Polymer Degradation and Stability, **91**(11), 2632(2006)

9 WEI Shanshan, YAO Feng, XU Xiangyang, XIE Xiang, Flame retardant properties of nylon6/SiO_2 modified MCA composites, Chinese Journal of Material Research, **26**(6), 627(2012)
(魏珊珊, 姚 峰, 许向阳, 谢 翔, 尼龙6/SiO_2改性MCA复合材料的阻燃性能, 材料研究学报, **26**(6), 627(2012))

10 XIE Xiang, WEI Shanshan, WANG Leyu, HUANG Chunhua, Mechanical properties of high fluidity nylon6/modified graphene oxide composites, Chinese Journal of Colloid & Polymer, **2**, 72(2014)
(谢 翔, 魏珊珊, 王乐宇, 黄春华, 高流动性尼龙6/改性氧化石墨烯复合材料的力学性能, 胶体与聚合物, **2**, 72(2014))

11 WEI Shanshan, YANG Junming, XIE Xiang, XU Xiangyang, WANG Tao, HUANG Chunhua, Preparation and modification of graphene oxide, Mining and Metallurgical Engineering, **32**(3), 107 (2008)
(魏珊珊, 杨军明, 谢 翔, 许向阳, 汪涛, 黄春华, 氧化石墨烯的制备与改性研究, 矿冶工程, **32**(3), 107(2008))

12 T. Kyotani, H. Moriyama, A. Tomita, High temperature treatment of polyfurfuryl alcohol/graphite oxide intercalation compound, Carbon, **35**(8), 1185(1997)

13 J. Y. Xu, Y. Hu, L. Song, Q. A. Wang, W. C. Fan, Preparation and characterization of polyacrylamide-intercalated graphite oxide, Materials research bulletin, **36**(10), 1833(2001)

14 X. Y. Gao, S. Y. Wang, J. Li, Y. X. Zheng, R. J. Zhang, P. Zhou, Y. M. Yang , L. Y. Chen, Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods, Thin Solid Films, **455**(1), 438(2004)

15 YAO Feng, Preparation of modified MCA and properties of flame-retardant PA6/modified MCA composites, Master's thesis, Hunan University of Technology, 2009
(姚 峰, 改性MCA的制备及其阻燃尼龙6性能研究, 硕士学位论文, 湖南工业大学(2009))

